

SOLVENTLESS PHOTO-CURING CONDUCTOR PASTE AND MANUFACTURING METHOD FOR CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

Publication number: JP2002270036

Publication date: 2002-09-20

Inventor: SUGIURA TERUSADA; HAYASHI YOSHIFUMI

Applicant: NORITAKE CO LTD

Classification:

- **International:** *H05K1/09; C09D4/00; C09D5/00; C09D5/24; H01B1/22;
H01G4/12; H05K3/12; H05K1/09; C09D4/00;
C09D5/00; C09D5/24; H01B1/22; H01G4/12;
H05K3/12; (IPC1-7): H01B1/22; C09D4/00; C09D5/00;
C09D5/24; H01G4/12; H05K1/09; H05K3/12*

- **European:**

Application number: JP20010072515 20010314

Priority number(s): JP20010072515 20010314

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP2002270036**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide conductor paste without needing a solvent removing process after application and provide a manufacturing method for a ceramic electronic component using it.

SOLUTION: This solventless photo-curing conductor paste is used for forming a conductor film on a ceramic substrate such as a green sheet, and prepared by mixing an organic vehicle containing a photo-polymerizing compound and a photopolymerization starting agent with a conductor forming powder material mainly containing conductive powder, and does not substantially contain any solvent. The powder material preferably contains a non-vitreous inorganic additive at a ratio of 0.1-2.0 wt.% with respect to the conductive powder. This manufacturing method comprises a process (a) for applying the paste to a non-baked ceramic substrate, a process (b) for photo-curing the applied paste, and a process (c) for baking the obtained cured film, and carries out the process (b) without carrying out a heat treatment for removing the solvent after the process (a).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-270036

(P2002-270036A)

(43) 公開日 平成14年9月20日 (2002.9.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーマコード*(参考)
H 01 B 1/22		H 01 B 1/22	A 4 E 3 5 1
C 09 D 4/00		C 09 D 4/00	4 J 0 3 8
5/00		5/00	Z 5 E 0 0 1
5/24		5/24	5 E 3 4 3
H 01 G 4/12	3 6 1	H 01 G 4/12	3 6 1 5 G 3 0 1
		審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 10 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-72515(P2001-72515)

(71) 出願人 000004293

株式会社ノリタケカンパニーリミテド
愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36
号

(22) 出願日 平成13年3月14日 (2001.3.14)

(72) 発明者 杉浦 照定
愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
内

(74) 代理人 100091742
弁理士 小玉 秀男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無溶剤型光硬化性導体ペーストおよびセラミック電子部品製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塗布後の溶剤除去処理を必要としない導体ペースト、およびこれを用いたセラミック電子部品製造方法を提供すること。

【解決手段】 本発明のペーストは、グリーンシート等のセラミック基材に導体膜を形成するためのものであって、光重合性化合物および光重合開始剤を含有する有機ビヒクルと、導電性粉末を主体とする導体形成用粉末材料とを混合してなり、実質的に溶剤を含有しない無溶剤型光硬化性導体ペーストである。前記粉末材料は、前記導電性粉末に対し0.1～2.0wt%の割合で非ガラス質無機添加剤を含有することが好ましい。本発明の製造方法は、(a)上記ペーストを未焼成のセラミック基材に塗布する工程と、(b)その塗布されたペーストを光硬化させる工程と、(c)得られた硬化膜を焼成する工程とを含み、前記(a)工程の後、溶剤除去のための加熱処理を行うことなく前記(b)工程を実施する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミック基材に導体膜を形成するための光硬化性導体ペーストであって、光重合性化合物および光重合開始剤を含有する有機ビヒクルと、導電性粉末を主体とする導体形成用粉末材料とを混合してなり、実質的に溶剤を含有しない無溶剤型光硬化性導体ペースト。

【請求項2】 前記導体形成用粉末材料は、前記導電性粉末の0.1～2.0wt%に相当する配合量で非ガラス質無機添加剤を含有する請求項1記載の無溶剤型光硬化性導体ペースト。

【請求項3】 前記導電性粉末は平均粒径0.5～5.0μmの球状粒子である請求項1または2に記載の無溶剤型光硬化性導体ペースト。

【請求項4】 導体膜が形成されたセラミック基材を含むセラミック電子部品を製造する方法であって、(a)光重合性化合物および光重合開始剤を含有する有機ビヒクルと、導電性粉末を主体とする導体形成用粉末材料とを混合してなり、実質的に溶剤を含有しない無溶剤型光硬化性導体ペーストを未焼成のセラミック基材に塗布する工程と、(b)その塗布されたペーストを光硬化させる工程と、(c)得られた硬化膜を焼成する工程と、を含み、前記(a)工程の後、溶剤除去のための加熱処理を行うことなく前記(b)工程を実施するセラミック電子部品製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、セラミック基材に導体膜を形成する光硬化性導体ペーストに関する。特に、グリーンシート等の未焼成状態のセラミック基材上に塗布されて焼成されることにより電極等の導体膜を形成する用途に好適な無溶剤型光硬化性導体ペースト、およびこのペーストを用いたセラミック電子部品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の電子部品の小型化および高度集積化に伴い、誘電体層(セラミック層)と内部電極層とを交互に積層・焼成してなるいわゆる積層セラミックコンデンサー(以下、MLCCという)が多用されている。

【0003】このMLCCの典型的製造例を以下に示す。すなわち、誘電率の高いチタン酸バリウム(BaTiO₃)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO₃)、酸化イットリウム(Y₂O₃)等を主成分とする誘電体粉末を、ポリビニルブチラール等の有機バインダーと混合し懸濁させ、これをドクターブレード法等によりシート状に成形して、いわゆる誘電体グリーンシートを作成する。一方、内部電極用の金属粉末を、有機溶剤、可塑剤、有機バインダー等の有機媒質(ビヒクル)と混合して導体ペーストを形成し、この導体ペーストを前記誘電

体グリーンシート上にスクリーン印刷法等により印刷する。次いで、導体ペーストに含有される有機溶剤等を除去するために、印刷された導体ペーストをグリーンシートとともに加熱乾燥させる。これにより、上記シート上に未焼成の内部電極(以下「生電極」ともいう。)を形成する。そして、この生電極が形成された誘電体グリーンシートを所定枚数積層し、相互に熱圧着する。その後、この積層体を目的の大きさに切断する。

【0004】次いで、切断された積層体を酸化性雰囲気中(典型的には大気中)にて例えば350～500°Cに加熱し、この積層体に含まれる有機成分を酸化分解・除去する処理(すなわち脱バインダー処理)を行う。続いて、内部電極用の金属粉末が過度に酸化しないように還元性雰囲気中に移し、600～1300°C前後の温度条件で焼成を行う。これら一連の工程によって、生電極および誘電体グリーンシートが焼結してなるセラミックコンデンサ本体が得られる。その後、このコンデンサ本体の側面に、焼結された内部電極と接続するようにして所定の外部電極を焼き付けることによって、目的のMLCCを得ることができる。

【0005】かかるMLCCの製造方法では、グリーンシートの積層前に、このシートに印刷された導体ペーストを乾燥させる工程を設けている。これにより脱バインダー処理に要する時間が短縮される。また、流動性を有する導体ペーストを印刷等の方法により塗布した後、乾燥させて固体状の生電極とすることにより、この生電極が形成されたグリーンシートの取り扱いが容易となり、積層時の作業性等を向上させることができる。しかし、一般にグリーンシートには有機バインダーとして熱可塑性樹脂が用いられており、また若干量の有機溶剤も含まれていることが多い。そのため、塗布された導体ペースト中の有機溶剤を除去することを目的として、比較的高い温度での加熱処理を行うと、この処理時の熱によってグリーンシートが変形する場合がある。このようなグリーンシートの変形は、焼成後のMLCCの特性を低下させる要因ともなり得るため防止または抑制されることが望ましい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上述したような導体ペースト塗布後の上記加熱処理(以下「溶剤除去処理」という)に因ってグリーンシートその他の未焼成セラミック基材に変形が生じるという不具合を根本から解決する一つの手段は、溶剤除去処理を行う必要のない無溶剤型の導体ペーストを開発することである。無溶剤型のペーストとしては、特開2000-330269号公報に、PDP(プラズマディスプレイパネル)の誘電体パターンを形成するための感光性ペーストが記載されている。しかし、かかるペーストは、ガラス微粒子を主成分とする非導電性のペーストであり、導体ペーストとして使用し得る代物ではない。

【0007】そこで本発明は、導体ペースト塗布後の溶剤除去処理によってグリーンシートその他の未焼成セラミック基材に変形が生じるのを防止することを課題として創出されたものであり、その目的とするところは、かかる変形の要因である溶剤除去処理を必要としない導体ペーストを提供することである。また、関連する他の目的は、そのような導体ペーストを使用してMLCCその他のセラミック電子部品を製造する方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の導体ペーストは、グリーンシート等のセラミック基材に導体膜を形成するための光硬化性導体ペーストであって、光重合性化合物および光重合開始剤を含有する有機ビヒクルと、導電性粉末を主体とする導体形成用粉末材料とを混合してなり、実質的に溶剤を含有しない無溶剤型光硬化性導体ペーストである。

【0009】ここで、無溶剤型光硬化性導体ペーストが「実質的に溶剤を含有しない」とは、ペーストの粘度調整、分散安定性向上、相溶性向上等の目的で、ペーストを塗布してから光硬化させるまでの間に除去することを前提として意図的に添加される有機溶剤を含まないことをいう。すなわち、上記光重合性化合物の製造時に使用された溶剤や、上記光重合開始剤を溶液状態で添加混合するために用いられた溶剤等が、ごく少量（例えばペースト全体の5wt%以下、もしくは1wt%以下、もしくは0.5wt%以下程度）非意図的に混在する場合であっても、ペーストの塗布後、それら微量成分を加熱除去することなく光硬化させることができる程度の含有量であれば「実質的に溶剤を含有しない」というものとする（以下、単に「溶剤を含有しない」と略記することもある。）。

【0010】本発明の無溶剤型光硬化性導体ペーストは、このように溶剤を含有しないので、グリーンシート等への塗布後に溶剤除去処理を行うことなくこのペーストを硬化させる（固体状の塗膜とする）ことができる。したがって、この溶剤除去処理に起因するグリーンシートの変形を未然に防止することができる。ひいては、本発明のペーストから得られた導体膜を備える製品（MLCC等）の電気的特性、機械的特性等を改善することができる。

【0011】本発明の無溶剤型光硬化性導体ペーストのうち好ましいものでは、前記導体形成用粉末材料が、前記導電性粉末の0.1～2.0wt%に相当する配合量で非ガラス質無機添加剤を含有する。この「非ガラス質無機添加剤」（アルミナ等）の使用により、本発明のペーストから得られる導体膜の特性（基材への接着強度、形状精度、位置精度、機械的特性、電気的特性等）を高めることができる。

【0012】本発明の無溶剤型光硬化性導体ペーストと

して好ましい他のものでは、前記導電性粉末は平均粒径0.5～5.0μmの球状粒子である。このような構成のペーストは、塗布性および光硬化性に優れ、高精度の導体膜を形成することができる。

【0013】また、本発明は、上述の本発明の無溶剤型光硬化性導体ペーストを用いてセラミック電子部品を製造する方法を提供する。すなわち、本発明によって提供される、導体膜が形成されたセラミック基材を含むセラミック電子部品の製造方法は、（a）光重合性化合物および光重合開始剤を含有する有機ビヒクルと、導電性粉末を主体とする導体形成用粉末材料とを混合してなり、実質的に溶剤を含有しない無溶剤型光硬化性導体ペーストを未焼成のセラミック基材に塗布する工程と、（b）その塗布されたペーストを光硬化させる工程と、（c）得られた硬化膜を焼成する工程と、を含み、前記（a）工程の後、溶剤除去のための加熱処理（溶剤除去処理）を行うことなく前記（b）工程を実施する方法である。

【0014】なお、本明細書において「セラミック電子部品」とは、セラミック製の基材（ベース）を有する電子部品一般をいう。したがって、上述のMLCCの他、セラミック配線基板、あるいはこれらにより構成されるハイブリッドIC、マルチチップモジュール類は、本明細書において定義される「セラミック電子部品」に含まれる典型例である。本発明のセラミック電子部品製造方法では、セラミック基材に具備される導体膜（所定パターンの配線や電極等）が上述の無溶剤型光硬化性導体ペーストから形成され、これによりグリーンシート等の未焼成セラミック基材に塗布されたペーストの溶剤除去処理を不要としている。したがって、かかるセラミック基材の熱変形が防止されて、電気的特性、機械的特性等に優れたセラミック電子部品を得ることができる。また、溶剤除去処理に使用する加熱乾燥装置に比べて、ペーストの光硬化処理に使用する光照射装置の占有面積は一般に小さいので、ペーストの塗布後に溶剤除去処理を行うか、あるいは溶剤除去処理後さらに光硬化を行う従来の技術に比べて、本発明の製造方法によると製造設備を小型化することが可能である。

【0015】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。本発明のペーストに用いられる導体形成用粉末材料の主体をなす「導電性金属粉末」は、焼成後に得られる導体膜に導電性を付与するための成分である。特に限定するものではないが、かかる目的のためには、比抵抗値が概ね $1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性金属粉末が好適である。例えば、かかる用途に好ましい導電性物質として、銀（Ag）、銅（Cu）、金（Au）、ニッケル（Ni）、アルミニウム（Al）、スズ（Sn）、亜鉛（Zn）、白金（Pt）、パラジウム（Pd）、タンクステン（W）等の単体やそれらの合金が挙げられる。

【0016】このような導電性金属粉末は、平均粒径が $0.1\sim10\mu\text{m}$ 以下および／または最大粒径が $20\mu\text{m}$ 以下（より好ましくは平均粒径が $0.5\sim5.0\mu\text{m}$ および／または最大粒径が $10\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは平均粒径が $0.5\sim2.0\mu\text{m}$ および／または最大粒径が $5\mu\text{m}$ 以下）のものを用いるとよい。この範囲の平均粒径であれば、適当な粘度を有しつつ光硬化性のよいペーストとすることが容易である。導電性金属粉末の外形は特に限定されず、鱗片状、円錐状、棒状のもの等も使用できるが、球状の粒子を用いることが特に好ましい。導電性金属粉末として球状粒子を用いることにより、他の形状の粒子を用いた場合に比べて、導電性金属粉末の含有量を高くしたときにも比較的低い粘度および／または比較的高い光硬化性を示すペーストとすることができる、また焼成後において緻密な導体膜が得られやすい。また、導電性金属粉末の比表面積（BETに基づく）は、概ね $0.05\sim10\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $0.4\sim2.5\text{m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい。これらの導電性金属粉末は、一種のみを使用してもよく、組成および／または形状（外形、平均粒径等）の異なる二種以上を併用してもよい。平均粒径が $0.5\sim2.0\mu\text{m}$ の球状銀粉末が特に好適に用いられる。

【0017】本発明の導体形成用粉末材料は、「非ガラス質無機添加剤」を含有することが好ましい。この非ガラス質無機添加剤の材質としては、酸化ジルコニア（ジルコニア）、珪酸ジルコニア、酸化アルミニウム（アルミナ）、窒化珪素、炭化珪素、酸化硼素、酸化イットリウム、チタン酸バリウム等の酸化物セラミックスまたは非酸化物セラミックス、あるいは酸化銅、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化マグネシウム、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化タングステン等の金属酸化物が挙げられ、このうちアルミナが特に好ましい。このような非ガラス質無機添加剤の使用により、導体膜と基板との接着強度を向上させることができる。また、本発明の導体ペーストから形成された未焼成の導体膜を焼成する際に過大な焼成収縮が生じることが防止される。したがって、微細なパターンの導体膜を形成する場合等にも、形状精度、位置精度、機械的特性、電気的特性等の特性に優れた導体膜とすることができる。

【0018】この非ガラス質無機添加剤の形状としては、ペーストの粘度、光硬化性、分散性、導体膜の充填率等を適切化するという観点から、平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下（より好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下）の粉末が好ましい。また、この粉末の比表面積は、少なくとも $0.5\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上（典型的には $1.0\sim10\text{m}^2/\text{g}$ ）である粉末がより好ましい。さらに、前記導電性金属粉末の平均粒径よりも、この非ガラス質無機添加剤の平均粒径が小さ

いことが好ましい。上記非ガラス質無機添加剤は、上記導電性粉末の $0.1\sim2.0\text{wt\%}$ （より好ましくは $0.5\sim1.5\text{wt\%}$ ）に相当する配合量で使用することが好ましい。非ガラス質無機添加剤の使用量が 0.1wt\% よりも少なすぎると、十分な添加効果が得られない場合がある。一方、非ガラス質無機添加剤の使用量が 2.0wt\% よりも多すぎると、焼成後に形成される導体膜の電気的特性等を向上させる効果が低くなるおそれがある。なお、本発明のペーストは、ガラス質無機添加剤（いわゆるガラスフリット）を含有してもよいが、これを含有しない組成とすることもできる。焼成後に得られる導体膜の電気的特性等の点からは、ガラス質無機添加剤を含有しない組成とすることが好ましい。

【0019】次に、本発明のペーストにおける有機成分である「有機ビヒクル」について説明する。この有機ビヒクルに含有される「光重合性化合物」および「光重合開始剤」は、本発明のペーストに光硬化性を付与するための成分である。かかる用途に好ましい光重合性化合物の例としては下記のものが挙げられる。

【0020】(1) 単官能モノマー

アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルアクリレート、n-ラウリルメタクリレート、n-ラウリルアクリレート、n-ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチレンギリコールモノメタクリレート、プロピレンギリコールモノアクリレート、ブチレンギリコールモノメタクリレート、トリエチレンギリコールモノアクリレート、テトラエチレンギリコールモノアクリレート、ノナエチレンギリコールモノメタクリレート、ジプロピレンギリコールモノアクリレート、トリプロピレンギリコールモノアクリレート、テトラプロピレンギリコールモノアクリレート、ジプロピレンギリコールモノメタクリレート、トリプロピレンギリコールモノメタクリレート、メトキシジエチレンギリコールメタクリレート、メトキシポリエチレンギリコールメタクリレート、エチレンギリコールモノメチルエーテルアクリレート、エチレンギリコールモノメチルエーテルメタクリレート、エチレンギリコールモノエチルエーテルアクリレート、エチレンギリコールモノエチルエーテルメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート等。

【0021】(2) 多官能モノマー

エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコルジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ノナエチレングリコルジアクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、ベンタエリスリトルトリアクリレート、ベンタエリスリトルトリメタクリレート、ベンタエリスリトルテトラアクリレート、ベンタエリスリトルテラメタクリレート、ジベンタエリスリトルベンタアクリレート、ジベンタエリスリトルベンタメタクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、カルボエポキシジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド (EO) 付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのEO付加物ジメタクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド (PO) 付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド (PO) 付加物ジメタクリレート等。

【0022】(3) 光硬化性樹脂

上記(1)または(2)に挙げた化合物の少なくとも一種を重合させてなり光硬化性官能基を有するオリゴマー類；光重合性官能基をもたないオリゴマーまたはポリマーの側鎖または分子末端に光重合性官能基(アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基等)を導入したもの(例えばポリエステルアクリレートオリゴマー、ポリエーテルアクリレートオリゴマー、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシ化大豆油アクリレートオリゴマー)等。

【0023】本発明における有機ビヒクルは、このような光重合性化合物のうち一種のみを含有してもよく、二種以上を含有してもよい。なお、有機ビヒクルに含有される光重合性化合物の主成分が一分子中に二以上(より好ましくは三以上)の光硬化性官能基を有する化合物である場合には、本発明のペーストが、光硬化性が高く、架橋密度の高い(硬い)硬化膜を形成するものとなりやすいので好ましい。特に好ましく使用される光重合性化合物は、ジベンタエリスリトルベンタアクリレート、

ジベンタエリスリトルベンタメタクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサメタクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサメタクリレートからなる群から選択される一種または二種以上を主成分とするものである。

【0024】また、上記有機ビヒクルに含有される「光重合開始剤」は、特に限定しないが、その好ましい例として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、ビス(2, 4'-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オノン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オノン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチラセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイソブチルエーテル、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート等を挙げることができる。

【0025】このような光重合開始剤は、本発明のペーストにおいて、上記光重合性化合物の0.1~30wt% (より好ましくは0.5~20wt%、さらに好ましくは1~15wt%) に相当する配合量で含有されるこ

とが好ましい。本発明のペーストにおける有機ビヒクルは、上述のような光重合性化合物および光重合開始剤の他、有機バインダーとして、光硬化性をもたないポリマーを含有することができる。かかる有機バインダーとしては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、セルロース系高分子、ポリビニルアルコール等をベースとするもの等が挙げられる。このような有機バインダーは、ペーストの光硬化性を過剰に低下させず、かつペーストの粘度を過剰に上昇させない範囲で用いられることが好ましく、例えば上記光重合性化合物の10wt%以下（より好ましくは5wt%以下）の配合量とすることが好ましい。

【0026】この有機ビヒクルの粘度は、低すぎると導体形成用粉末材料の分散安定性等が低下傾向となるおそれがある。一方、有機ビヒクルの粘度が高すぎると、導電性金属粉末の含有量の比較的高いペースト組成としたときに、このペーストのグリーンシートへの塗布が困難となりやすい。このため、特に限定するものではないが、有機ビヒクル全体としての常温（25°C）における粘度を概ね10～100,000mPa·sの範囲とすることが好ましく、より好ましい範囲は100～50,000mPa·s、さらに好ましい範囲は300～20,000mPa·sである。

【0027】本発明の無溶剤型光硬化性導体ペーストには、このペースト本来の導電性（低抵抗率）、緻密性、接着強度等の特性を著しく損なわない限りにおいて、種々の有機添加剤または無機添加剤を副成分として含ませることができる。このような有機添加剤の例としては、セラミック基材との密着性向上を目的としたシリコン系、チタネット系及びアルミニウム系等の各種カップリング剤等が挙げられる。なお、上記の他にも本発明の無溶剤型光硬化性導体ペーストには、必要に応じて増感剤、界面活性剤、重合禁止剤、消泡剤、可塑剤、増粘剤、酸化防止剤、分散剤等を適宜添加することができる。これらの添加剤としては、従来の光硬化性導体ペースト等の調製に用いられているもの等を使用することができ、詳細な説明は省略する。

【0028】次に、本発明のペーストを調製する際の操作について説明する。本発明の無溶剤型光硬化性導体ペーストは、従来の導体ペーストと同様、典型的には導体形成用粉末材料と有機ビヒクルを混和することによって容易に調製することができる。このとき、必要に応じて上述したような添加剤を添加・混合するとよい。例えば、三本ロールミルその他の混練機を用いて、上記粉末材料および各種添加剤を有機ビヒクルとともに所定の配合比で直接混合し、相互に練り合わせることにより、本発明のペーストが調製され得る。

【0029】特に限定するものではないが、好ましくは、導体形成用粉末材料の含有率がペースト全体の60～95wt%となるように各材料を混練するのがよく、

より好ましくは70～90wt%、さらに好ましくは75～90wt%である。また、ペースト調製に用いられる有機ビヒクルの添加量は、ペースト全体のほぼ5～40wt%となる量が適当であり、10～30wt%となる量がより好ましく、10～25wt%となる量がさらに好ましい。なお、各成分の含有率・配合比等に係る上記数値範囲は厳密に解釈すべきでなく、本発明の目的を達成し得る限りかかる範囲からの若干の逸脱を許容するものである。このようにして調製された本発明の無溶剤型光硬化性導体ペーストは、その常温（25°C）における粘度が概ね2～1000Pa·sの範囲にあることが好ましく、より好ましい範囲は5～600Pa·s、さらに好ましい範囲は10～400Paである。

【0030】本発明の無溶剤型光硬化性導体ペーストが塗布される未焼成のセラミック基材の典型例はグリーンシートであるが、これに限定されない。また、焼成されたセラミック基材やガラス基材などにも本発明のペーストを使用し得る。上記グリーンシートは特に限定されず、ガラス質または非ガラス質のセラミック粉末と有機バインダーとを用いて成形された一般的なグリーンシート等を用いることができる。例えば、このペーストをMLCCの内部電極の製造に用いる場合には、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、酸化イットリウム等を主成分とする誘電体粉末と、ポリビニルブチラール等の有機バインダーとを用いてなるグリーンシート等が好ましく使用される。また、アルミナ、ジルコニア等のセラミック粉末とアクリル系等の有機バインダーとを用いてなるグリーンシート等も本発明のペーストの塗布対象として用いることができる。

【0031】次に、本発明の無溶剤型光硬化性導体ペーストを用いた導体膜形成に係る好適例について説明する。本発明のペーストは、加熱を伴う溶剤除去処理工程を要しない点および塗布後のペーストを光硬化させる点を除いては、セラミック製の基材（基板）上に電極、配線等の導体膜を形成するのに従来用いられてきた導体ペーストと同様に取り扱うことができ、従来公知の方法を特に制限なく採用することができる。典型的には、スクリーン印刷法、カレンダー塗工法、ディスペンサー塗布法等によって、所望する形状・厚みとなるようにして無溶剤型光硬化性導体ペーストをセラミックグリーンシート等のセラミック基材に塗布する。その後、溶剤除去処理を行なうことなく、グリーンシート等に塗布されたペースト（塗膜）に所定の光源から光（紫外線、電子線、X線等）を用いることができ、このうち紫外線が特に好ましい）を照射して、この塗膜を光硬化させる。上記所定の光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯等を使用することができ、このうち超高圧水銀灯が好ましく用いられる。その後、得られた硬化膜（未焼成の導体膜）および基材に対して脱バインダー処理（典型的には酸化雰囲気中で350～500°Cの加熱

処理）を行った後、この硬化膜と基材とを加熱器中で適当な加熱条件（最高焼成温度が概ね600～1300°C、典型的には、A gペースト等では700～1100°C、好ましくは800～1000°C）で所定時間加熱する。この一連の処理を行うことによって、本発明のペーストを焼成してなる導体膜（電極、配線等）が形成されたセラミック電子部品（例えばMLCC、O₂センサー、LTCC、圧電素子、誘電体フィルタ、インダクター等に用いられる）が得られる。

【0032】なお、本発明のペーストをMLCCの内部電極の製造に用いる場合には、通常は塗膜を光硬化させた後、この硬化膜が形成されたグリーンシートを所定枚数積層して相互に熱圧着する。そして、この積層体を目的の大きさに切断した後に焼成処理を行う。塗膜を硬化させる際の好適な光照射条件は、この塗膜の厚み等によつても異なるが、例えば5～100mW/cm²の出力の超高压水銀灯を用いて1分～30分間の光照射を行うことが好ましい。

【0033】

【実施例】以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明をかかる実施例に示すものに限定することを意図したものではない。

【0034】<実施例1：アルミナを含有するペーストの調製（1）>本実施例では、上記導電性粉末としてほぼ球状の銀粉末（平均粒径2.0μm、比表面積1～2m²/g）、上記非ガラス質無機添加剤としてアルミナ（平均粒径2.0～4.0μm、比表面積0.2～1m²/g）を使用するとともに、上記光重合性化合物としてジペンタエリスリトールペンタアクリレート（三洋化成工業株式会社製、商品名「ネオマーDA-60」）、上記光重合開始剤として2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、商品名「イルガキュア（登録商標）907」）を使用して無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち、最終的なペーストにおける含有割合が、導電性粉末88wt%、非ガラス質無機添加剤0.4wt%（導電性粉末に対して0.5wt%）、光重合性化合物9.8wt%、光重合開始剤1.2wt%（光重合性化合物：光重合開始剤=9:1（重量比）となるよう上記各原料を秤量し、三本ロールミルを用いて混練した。このペーストは、導体形成用粉末材料88.4wt%と、有機ビヒクル11.6wt%とを含有する。

【0035】<実施例2：アルミナを含有するペーストの調製（2）>非ガラス質無機添加剤の使用量を変更した点以外は、実施例1と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち、導電性粉末に対する非ガラス質無機添加剤の含有割合を0.5wt%から1.0wt%に変更した。最終的なペーストにおける含有割合は、導電性粉末88wt%、非ガラス質無機添加

剤0.9wt%である。また、このペーストは、導体形成用粉末材料88.9wt%と、有機ビヒクル11.1wt%とを含有する。なお、有機ビヒクルに含まれる光重合性化合物と光重合開始剤との重量比は9:1である。

【0036】<実施例3：アルミナを含有しないペーストの調製>非ガラス質無機添加剤としてのアルミナを使用しない点以外は、実施例1と同様に無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。このペーストは、導体形成用粉末材料（導電性粉末のみからなる）88wt%と、有機ビヒクル12wt%とを含有する。なお、有機ビヒクルに含まれる光重合性化合物と光重合開始剤との重量比は9:1である。

【0037】<実施例4：A g粒径および/または含有率が異なるペーストの調製（1）>最終的なペーストにおける含有割合を、導体形成用粉末材料85wt%、有機ビヒクル15wt%とした点以外は、実施例3と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。このとき、有機ビヒクルに含まれる光重合性化合物と光重合開始剤との重量比は9:1である。

【0038】<実施例5：A g粒径および/または含有率が異なるペーストの調製（2）>最終的なペーストにおける含有割合を、導体形成用粉末材料90wt%、有機ビヒクル10wt%とした点以外は、実施例3と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。このとき、有機ビヒクルに含まれる光重合性化合物と光重合開始剤との重量比は9:1である。

【0039】<実施例6：A g粒径および/または含有率が異なるペーストの調製（3）>上記導電性粉末の粒径を変更した点以外は、実施例4と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち、平均粒径1.0μm、比表面積0.5～1.5m²/gの、ほぼ球状の銀粉末を導電性粉末として用いた。このペーストは、導体形成用粉末材料85wt%と、有機ビヒクル15wt%とを含有する。

【0040】<実施例7：A g粒径および/または含有率が異なるペーストの調製（4）>最終的なペーストにおける含有割合を、導体形成用粉末材料88wt%、有機ビヒクル12wt%とした点以外は、実施例6と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。このとき、有機ビヒクルに含まれる光重合性化合物と光重合開始剤との重量比は9:1である。

【0041】<実施例8：A g粒径および/または含有率が異なるペーストの調製（5）>上記導電性粉末の粒径を変更した点以外は、実施例4と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち、平均粒径0.5μm、比表面積2～4m²/gの、ほぼ球状の銀粉末を導電性粉末として用いた。このペーストは、導体形成用粉末材料85wt%と、有機ビヒクル15wt%とを含有する。

【0042】<実施例9：Ag粒径および／または含有率が異なるペーストの調製（6）>最終的なペーストにおける含有割合を、導体形成用粉末材料87wt%、有機ビヒクル13wt%とした点以外は、実施例8と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。このとき、有機ビヒクルに含まれる光重合性化合物と光重合開始剤との重量比は9：1である。

【0043】<実施例10：光重合開始剤の種類が異なるペーストの調製（1）>光重合開始剤の種類を変更した点以外は、実施例3と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち本実施例では、光重合開始剤としてビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキシド（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、商品名「イルガキュア（登録商標）819」）を使用した。

【0044】<実施例11：光重合開始剤の種類が異なるペーストの調製（2）>光重合開始剤の種類を変更した点以外は、実施例3と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち本実施例では、光重合開始剤として1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、商品名「イルガキュア（登録商標）184」）を使用した。

【0045】<実施例12：光重合開始剤の種類が異なるペーストの調製（3）>光重合開始剤の種類を変更した点以外は、実施例3と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち本実施例では、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オノン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、商品名「イルガキュア（登録商標）651」）を使用した。

【0046】<実施例13：光重合開始剤の種類が異なるペーストの調製（4）>光重合開始剤としての種類を変更した点以外は、実施例3と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち本実施例では、光重合開始剤として2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オノン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、商品名「イルガキュア（登録商標）369」）を使用した。

【0047】<実施例14：光重合性化合物の種類が異

なるペーストの調製（1）>光重合性化合物の種類を変更した点以外は、実施例3と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち本実施例では、光重合性化合物としてポリエステラクリレートオリゴマー（サンノプロ株式会社製、商品名「RCC13-429」）を使用した。

【0048】<実施例15：光重合性化合物の種類が異なるペーストの調製（2）>光重合性化合物の種類を変更した点以外は、実施例3と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち本実施例では、光重合性化合物としてジベンタエリスリートルペントアクリレート（サンノプロ株式会社製、商品名「ノプロマー4510」）を使用した。

【0049】<実施例16：光重合性化合物の種類が異なるペーストの調製（3）>光重合性化合物の種類を変更した点以外は、実施例3と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち本実施例では、光重合性化合物として脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー（サンノプロ株式会社製、商品名「フォトマー6210」）を使用した。

【0050】<実施例17：光重合性化合物の種類が異なるペーストの調製（4）>光重合性化合物の種類を変更した点以外は、実施例3と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち本実施例では、光重合性化合物としてエボキシ化大豆油アクリレートオリゴマー（サンノプロ株式会社製、商品名「フォトマー3005」）を使用した。

【0051】<実施例18：光重合性化合物の種類が異なるペーストの調製（5）>光重合性化合物の種類を変更した点以外は、実施例3と同様にして無溶剤型光硬化性導体ペーストを調製した。すなわち本実施例では、光重合性化合物としてビスフェノールAのPO付加物ジアクリレート（光榮社化学株式会社製、商品名「ライトアクリレートBP-4PA」、一分子当たりのPO付加モル数：約4モル）を使用した。

【0052】以上、各実施例で得たペーストの組成を表1および表2に示す。なお、これらのペーストの粘度はいずれも概ね10～80Pa·sの範囲にあり、特に問題なくペーストを調製することができた。

【0053】

【表1】

	Ag平均粒径 (μm)	導体形成用粉末材料(wt%)			有機ビヒクル			光硬化性
		Ag	アルミニウム	合計	光重合性化合物	光重合開始剤	合計(wt%)	
実施例1	2.0	88	0.4	88.4	DA-600	イルガキュア907	11.6	◎
実施例2	2.0	88	0.9	88.9	DA-600	イルガキュア907	11.1	◎
実施例3	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア907	12	◎
実施例4	2.0	85	—	85	DA-600	イルガキュア907	15	◎
実施例5	2.0	90	—	90	DA-600	イルガキュア907	10	△
実施例6	1.0	85	—	85	DA-600	イルガキュア907	15	◎
実施例7	1.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア907	12	△
実施例8	0.5	85	—	85	DA-600	イルガキュア907	15	◎
実施例9	0.5	87	—	87	DA-600	イルガキュア907	13	△

【0054】

	Ag平均粒径 (μm)	導体形成用粉末材料(wt%)			有機ビヒクル			光硬化性
		Ag	アルミナ	合計	光重合性化合物	光重合開始剤	合計(wt%)	
実施例10	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア819	12	○
実施例11	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア184	12	△
実施例12	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア651	12	△
実施例13	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア369	12	△
実施例14	2.0	88	—	88	RCC13-429	イルガキュア907	12	○
実施例15	2.0	88	—	88	ノブコマ-4510	イルガキュア907	12	○
実施例16	2.0	88	—	88	フォトマ-6210	イルガキュア907	12	○
実施例17	2.0	88	—	88	フォトマ-3005	イルガキュア907	12	△
実施例18	2.0	88	—	88	BP-4PA	イルガキュア907	12	○

【0055】<実施例19：ペーストの光硬化およびその評価>誘電体粉末としてチタン酸バリウム、有機バインダーとしてポリビニルブチラールを用いてなる誘電体グリーンシートを用意した。このグリーンシートの表面に、一般的なスクリーン印刷法（SUS-200メッシュ）により、各実施例で得たペーストを15mm×30mmの長方形形状に塗布して厚さ約35μmの塗膜を形成した。次いで、これらの塗膜に紫外光（光源：超高圧水銀灯、波長：350nm）を、8mWの出力で照射した。かかる露光処理によって各実施例のペーストからなる塗膜を光硬化させた。得られた硬化膜の状態をその触感により評価し、その結果を表1および表2に併せて示した。なお、評価基準は以下のとおりである。

○：10分間の照射により硬度の高い硬化膜が形成された。

△：10～30分間の照射により硬化膜が形成された。

【0056】表1および表2に示すように、実施例1～18のペーストはいずれも実用上十分な光硬化性を示した。導体形成用粉末材料の含有割合が同程度である場合、導電性粉末の平均粒径が0.5～2.0μmの範囲では、導電性粉末の平均粒径が大きくなるにつれて光硬化性が向上する傾向が見られた。また、上記実施例で用いた光重合性化合物および光重合開始剤によると、いずれも光硬化性等の良好なペーストを調製することができた。このうち、光硬化性および硬化膜の硬度の点からは、光重合性化合物としてDA-600またはノブコマ-6210、光重合開始剤としてイルガキュア（登録商標）907またはイルガキュア（登録商標）819を用

いた場合に特に良好な結果が得られた。

【0057】<実施例20：導体膜の製造および評価>実施例1～3で調製したペーストを用いて、導体膜の製造およびその評価を行った。すなわち、実施例19で使用した誘電体グリーンシートの表面に、一般的なスクリーン印刷法（SUS-200メッシュ）により、各ペーストを0.5mm×200mmの線状（厚さ約35μm）に塗布した。次いで、実施例19と同様の条件で紫外光（光源：超高圧水銀灯、波長：350nm）を、8mW×10分間の条件で照射して各ペーストからなる塗膜を光硬化させた。次に、この硬化膜をグリーンシートごと焼成した。すなわち、硬化膜が形成されたグリーンシートを電気炉中において5℃/分の昇温速度で900℃まで加熱し、同温度で10分間維持した。この焼成処理によって、導体膜が焼き付けられたセラミック基板を得た。

【0058】次に、得られた各導体膜の特性評価を行った。すなわち、デジタルマルチメーターを用い、一般的な2端子法に基づいて導体膜の抵抗値（Ω）を測定した。その結果を、使用したペーストの組成とともに表3に示す。なお、得られた各導体膜は、実施例3のペーストから得られた導体膜に若干の縮れが見られたものの、いずれも実用上問題のない外観を有するものであった。なお、表2中の「縮れ」欄において、△は導体膜に若干の（実用上問題のない程度の）縮れが見られることを示し、○は縮れが見られないことを示す。

【0059】

【表3】

	Ag平均粒径 (μm)	導体形成用粉末材料(wt%)			有機ビヒクル			導体膜評価	
		Ag	アルミナ	合計	光重合性化合物	光重合開始剤	合計(wt%)	縮れ	抵抗値(Ω)
実施例1	2.0	88	0.4	88.4	DA-600	イルガキュア907	11.6	○	0.59
実施例2	2.0	88	0.9	88.9	DA-600	イルガキュア907	11.1	○	0.61
実施例3	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア907	12	△	0.62

【0060】表3から判るように、導電性粉末に対して0.5wt%（実施例1）または1.0wt%（実施例2）の非ガラス質無機添加剤を配合したペースト組成とすることにより、抵抗値等の電気的特性を大きく低下させることなく、実施例3と比較して導体膜の縮れをさらに抑制することができた。

【0061】

【発明の効果】本発明の無溶剤型光硬化性導体ペーストによると、このペーストが有機溶剤を含有しないことから、ペーストの溶剤除去処理に起因するグリーンシートやその他のセラミック基材の変形が防止される。これにより、本発明のペーストから得られた導体膜を備える製

品（MLCC等）の電気的特性、機械的特性等を改善させることができる。また、塗布後のペースト（塗膜）を光硬化させることができるので、MLCC等の製造時においてペーストが塗布されたグリーンシートの取扱性が良好である。本発明のペーストのうち所定割合の非ガラス質無機添加剤（アルミナ等）を含有するものは、このペーストから形成される導体膜の特性（基材への接着強度、形状精度、位置精度、機械的特性、電気的特性等）をさらに高めることができる。

【0062】また、本発明のセラミック電子部品製造方法は、上述の無溶剤型光硬化性導体ペーストを用い、グリーンシート等の未焼成セラミック基材に塗布されたペーストの溶剤除去処理を不要としたものである。この製造方法によると、グリーンシートの熱変形が防止され、電気的特性、機械的特性等に優れたセラミック電子

部品を得ることができる。また、一般に溶剤除去処理装置に比べて光照射装置の占有面積は小さいので、ペーストの塗布後に溶剤除去処理を行うか、あるいは溶剤除去処理後さらに光硬化を行う従来の技術に比べて、本発明の製造方法によると製造設備を小型化することが可能である。

【0063】なお、本発明の組成を有する無溶剤型光硬化性導体ペーストは、グリーンシート等の未焼成セラミック基材への塗布のみならず、ガラス質または非ガラス質の焼成されたセラミック基板に塗布されて導体膜を形成する用途にも使用することができる。この場合にも、乾燥工程を省略できることによる製造効率の向上、設備面積の縮小、有機溶剤を使用しないことによる作業環境の改善、等の効果を得ることが可能である。

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁷ 識別記号
H05K 1/09
3/12 610

F I	(参考)
H05K 1/09	D
3/12	610M
	610G

(72) 発明者 林 祥史
愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36
号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
内

F ターム(参考) 4E351 AA07 BB01 BB24 BB31 CC12
CC22 DD01 DD52 EE02 EE03
EE06 EE11 EE21 GG01 GG20
4J038 FA081 FA111 FA121 FA131
FA141 FA151 FA251 FA261
FA271 FA281 HA066 HA216
HA246 HA436 HA476 KA03
KA12 KA20 NA20 PA17 PB09
PC03
5E001 AC09 AH01 AH09 AJ01
5E343 AA02 AA24 AA39 BB21 BB72
BB76 BB77 DD03 ER39 ER43
GG11
5G301 DA03 DA04 DA05 DA06 DA08
DA10 DA11 DA12 DA14 DA15
DA32 DA60 DD01 DE01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-270036

(43)Date of publication of application : 20.09.2002

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
C09D 4/00
C09D 5/00
C09D 5/24
H01G 4/12
H05K 1/09
H05K 3/12

(21)Application number : 2001-072515

(71)Applicant : NORITAKE CO LTD

(22)Date of filing : 14.03.2001

(72)Inventor : SUGIURA TERUSADA
HAYASHI YOSHIFUMI

(54) SOLVENTLESS PHOTO-CURING CONDUCTOR PASTE AND MANUFACTURING METHOD FOR CERAMIC ELECTRONIC COMPONENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide conductor paste without needing a solvent removing process after application and provide a manufacturing method for a ceramic electronic component using it.

SOLUTION: This solventless photo-curing conductor paste is used for forming a conductor film on a ceramic substrate such as a green sheet, and prepared by mixing an organic vehicle containing a photo-polymerizing compound and a photopolymerization starting agent with a conductor forming powder material mainly containing conductive powder, and does not substantially contain any solvent. The powder material preferably contains a non-vitreous inorganic additive at a ratio of 0.1-2.0 wt.% with respect to the conductive powder. This manufacturing method comprises a process (a) for applying the paste to a non- baked ceramic substrate, a process (b) for photo-curing the applied paste, and a process (c) for baking the obtained cured film, and carries out the process (b) without carrying out a heat treatment for removing the solvent after the process (a).

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Solventless type photoresist conductive paste which is photoresist conductive paste for forming a conductor film in a ceramic base material, mixes an organic vehicle containing a photopolymerization nature compound and a photopolymerization initiator, and powder material for conductor formation which makes conductive powder a subject, and does not contain a solvent substantially.

[Claim 2] The solventless type photoresist conductive paste according to claim 1 in which said powder material for conductor formation contains a non-glassiness inorganic additive with loadings equivalent to said 0.1 - 2.0wt% of conductive powder.

[Claim 3] The solventless type photoresist conductive paste according to claim 1 or 2 in which said conductive powder is a spherical particle with a mean particle diameter of 0.5-5.0 micrometers.

[Claim 4] An organic vehicle which is the method of manufacturing a ceramic electronic component containing a ceramic base material with which a conductor film was formed, and contains (a) photopolymerization nature compound and a photopolymerization initiator, A process applied to a ceramic base material whose solventless type photoresist conductive paste which mixes powder material for conductor formation which makes conductive powder a subject, and does not contain a solvent substantially is not calcinated, (b) A ceramic electronic component manufacturing method which carries out the aforementioned (b) process including a process to which photo-curing of the applied paste is carried out, and a process of calcinating a hardening layer (c) Obtained without performing heat-treatment for solvent removal after the aforementioned (a) process.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention]This invention relates to the photoresist conductive paste which forms a conductor film in a ceramic base material. It is related with the manufacturing method of the ceramic electronic component using the suitable solventless type photoresist conductive paste for the use which forms conductor films, such as an electrode, and this paste by being applied on the ceramic base material in the states where it does not calcinate, such as a green sheet, and being calcinated especially.

[0002]

[Description of the Prior Art]What is called a stacked type ceramic condenser (henceforth MLCC) that laminates and calcinates a dielectric layer (ceramic layer) and an internal electrode layer by turns is used abundantly with a miniaturization and advanced integration of electronic parts in recent years.

[0003]The example of typical manufacture of this MLCC is shown below. Namely, barium titanate with a high dielectric constant ($BaTiO_3$), The dielectric powder which uses strontium titanate ($SrTiO_3$), yttrium oxide (Y_2O_3), etc. as the main ingredients, You mix with organic binders, such as a polyvinyl butyral, and make it suspended, this is fabricated to a sheet shaped with a doctor blade method etc., and what is called a dielectric green sheet is created. On the other hand, the metal powder for internal electrodes is mixed with organic media (vehicle), such as an organic solvent, a plasticizer, and an organic binder, conductive paste is formed, and this conductive paste is printed with screen printing etc. on said dielectric green sheet. Subsequently, in order to remove the organic solvent etc. which are contained in conductive paste, stoving of the printed conductive paste is carried out with a green sheet. This forms an uncalcinated internal electrode (henceforth a "green electrode") on the above-mentioned sheet. And specified number lamination of the dielectric green sheet in which this

green electrode was formed is carried out, and it bonds mutually by thermo-compression. Then, this layered product is cut in the target size.

[0004] Subsequently, the cut layered product is heated at 350-500 ** in an oxidizing atmosphere (typically inside of the atmosphere), and oxidative degradation and processing (namely, debinding processing) to remove are performed for the organic component contained in this layered product. Then, it moves into a reducing atmosphere so that the metal powder for internal electrodes may not oxidize too much, and it calcinates by around 600-1300 ** temperature conditions. By the process of these series, the main part of a ceramic condenser which a green electrode and a dielectric green sheet sinter is obtained. Then, the target MLCC can be obtained by printing predetermined exterior electrodes on the side of this capacitor body, as it connects with the sintered internal electrode.

[0005] In the manufacturing method of this MLCC, the process which dries the conductive paste printed by this sheet before lamination of a green sheet is established. The time which debinding processing takes to this is shortened. After applying the conductive paste which has mobility by methods, such as printing, by making it dry and considering it as the green electrode of a solid state, the handling of the green sheet in which this green electrode was formed can become easy, and the workability at the time of lamination, etc. can be raised. However, generally thermoplastics is used for the green sheet as an organic binder, and the organic solvent of certain quantity is also contained in many cases. Therefore, if heat-treatment at a comparatively high temperature is performed for the purpose of removing the organic solvent in the applied conductive paste, a green sheet may change with the heat at the time of this processing. Since the modification of such a green sheet can also become a factor which reduces the characteristic of MLCC after calcination, being prevented or controlled is desirable.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] One means to solve the fault that modification arises, from the origin to the ceramic base material uncalcinated [a green sheet and / other] therefore, to the above-mentioned heat-treatment (henceforth "a solvent solvent wiping removal") after conductive paste spreading which was mentioned above, It is developing the solventless type conductive paste which does not need to perform a solvent solvent wiping removal. As a solventless type paste, the photosensitive paste for forming the dielectric pattern of PDP (plasma display panel) in JP,2000-330269,A is indicated. However, this paste is a non-conducting paste which uses glass particles as the main ingredients, and is not a thing which can use it as conductive paste.

[0007] then, by the solvent solvent wiping removal after conductive paste spreading, this invention is created by the ceramic base material uncalcinated [a green sheet and / other] considering preventing modification from arising as a technical problem, and appears in it. The

purpose is to provide the conductive paste which does not need the solvent solvent wiping removal which is a factor of modification.

Other purposes of being related are to provide the method of manufacturing MLCC and other ceramic electronic components using such conductive paste.

[0008]

[Means for Solving the Problem]Conductive paste of this invention which solves an aforementioned problem, An organic vehicle which is photoresist conductive paste for forming a conductor film in ceramic base materials, such as a green sheet, and contains a photopolymerization nature compound and a photopolymerization initiator, It is solventless type photoresist conductive paste which mixes powder material for conductor formation which makes conductive powder a subject, and does not contain a solvent substantially.

[0009]Here, "a solvent is not contained substantially" is the purpose of viscosity control of a paste, improvement in dispersion stability, and superiors for compatibility, and solventless type photoresist conductive paste says that an organic solvent intentionally added considering removing after applying a paste before carrying out photo-curing as a premise is not included. Namely, a solvent used at the time of manufacture of the above-mentioned photopolymerization nature compound, a solvent used in order to carry out addition mixing of the above-mentioned photopolymerization initiator by solution states, etc., Even if it is a case where it is intermingled unintentionally very in small quantities (for example, less than 5wt% of the whole paste, less than 1wt%, or about less than 0.5wt%), If it is the content which is a grade which can carry out photo-curing, without carrying out heating removal of these minor constituents after spreading of a paste, "it shall be said substantially that a solvent is not contained" (it may only outline hereafter, saying "a solvent is not contained").

[0010]Since solventless type photoresist conductive paste of this invention does not contain a solvent in this way, it can stiffen this paste, without performing a solvent solvent wiping removal, after applying to a green sheet etc. (it is considered as a coat of a solid state). Therefore, modification of a green sheet resulting from this solvent solvent wiping removal can be prevented beforehand. As a result, the electrical property of products (MLCC etc.) provided with a conductor film obtained from a paste of this invention, a mechanical property, etc. are improvable.

[0011]Said powder material for conductor formation contains a non-glassiness inorganic additive among solventless type photoresist conductive paste of this invention at a desirable thing with loadings equivalent to said 0.1 - 2.0wt% of conductive powder. Use of these "non-glassiness inorganic additives" (alumina etc.) can raise the characteristics (adhesive strength to a substrate, accuracy of form, accuracy of position, a mechanical property, an electrical property, etc.) of a conductor film obtained from a paste of this invention.

[0012]In what [other] is preferred as solventless type photoresist conductive paste of this

invention, said conductive powder is a spherical particle with a mean particle diameter of 0.5-5.0 micrometers. A paste of such composition is excellent in spreading nature and a photoresist, and can form a highly precise conductor film.

[0013]This invention provides a method of manufacturing a ceramic electronic component using solventless type photoresist conductive paste of above-mentioned this invention. Namely, a manufacturing method of a ceramic electronic component containing a ceramic base material with which a conductor film was formed provided by this invention, (a) An organic vehicle containing a photopolymerization nature compound and a photopolymerization initiator, A process applied to a ceramic base material whose solventless type photoresist conductive paste which mixes powder material for conductor formation which makes conductive powder a subject, and does not contain a solvent substantially is not calcinated, (b) It (c) [a process to which photo-curing of the applied paste is carried out, and] Is the method of carrying out the aforementioned (b) process, without performing heat-treatment (solvent solvent wiping removal) for solvent removal after the aforementioned (a) process including a process of calcinating an obtained hardening layer.

[0014]In this specification, the "ceramic electronic component" refers to the general electronic parts which has a substrate made from ceramics (base). Therefore, a hybrid IC constituted by these, a ceramic wiring board, or multi chip modules besides above-mentioned MLCC are the classic examples included by a "ceramic electronic component" defined in this specification. In a ceramic electronic component manufacturing method of this invention, conductor films (wiring, an electrode, etc. of a prescribed pattern) provided in a ceramic base material are formed from above-mentioned solventless type photoresist conductive paste, A solvent solvent wiping removal of a paste applied to uncalcinated ceramic base materials, such as a green sheet, by this is made unnecessary. Therefore, heat modification of this ceramic base material is prevented, and a ceramic electronic component excellent in an electrical property, a mechanical property, etc. can be obtained. Since an occupation area of a light irradiation device used for photo-curing processing of a paste is generally small compared with a stoving device used for a solvent solvent wiping removal, According to the manufacturing method of this invention, compared with a Prior art which performs a solvent solvent wiping removal after spreading of a paste, or performs photo-curing further after a solvent solvent wiping removal, it is possible to miniaturize a manufacturing facility.

[0015]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, the suitable embodiment of this invention is described in detail. The "conductive metal powder" which forms the subject of the powder material for conductor formation used for the paste of this invention is an ingredient for giving conductivity to the conductor film obtained after calcination. Although it does not limit in particular, in order to be this purpose, resistivity is preferred for the conductive metal powder below 1×10^{-3}

omega-cm in general. For example, simple substances and those alloys, such as silver (Ag), copper (Cu), gold (Au), nickel (nickel), aluminum (aluminum), tin (Sn), zinc (Zn), platinum (Pt), palladium (Pd), and tungsten (W), are mentioned to this use as a desirable conductive substance.

[0016]Mean particle diameter is 0.1-10 micrometers or less, and the maximum droplet size of such conductive metal powder is 20 micrometers or less (in mean particle diameter, 0.5-5.0 micrometers and/or a maximum droplet size 10 micrometers or less preferably). Mean particle diameter is still more preferably good for 0.5-2.0 micrometers and/or a maximum droplet size to use a thing of 5 micrometers or less. If it is the mean particle diameter of this range, it is easy to have suitable viscosity and to consider it as the good paste of a photoresist. Although the outside in particular of conductive metal powder is not limited but the shape of a piece of **, conical shape, a cylindrical thing, etc. can be used, especially the thing for which spherical particles are used is preferred. Compared with the case where the particles of other shape are used by using a spherical particle as conductive metal powder, also when content of conductive metal powder is made high, it can be considered as the paste in which comparatively low viscosity and/or a comparatively high photoresist are shown, and a precise conductor film is easy to be obtained after calcination. As for the specific surface area (based on BET) of conductive metal powder, it is preferred that it is 0.05-10m²/g in general, and it is more preferred that it is 0.4-2.5m²/g. Only a kind may be used for such conductive metal powder, and it may use together two or more sorts from which a presentation and/or shape (an outside, mean particle diameter, etc.) differ. The end of spherical silver powder whose mean particle diameter is 0.5-2.0 micrometers is used especially suitably.

[0017]As for the powder material for conductor formation of this invention, it is preferred to contain a "non-glassiness inorganic additive." As construction material of this non-glassiness inorganic additive, zirconium oxide (zirconia), Zirconium silicate, an aluminum oxide (alumina), silicon nitride, silicon carbide, Oxide ceramics or non-oxide ceramics, such as boron oxide, yttrium oxide, and barium titanate, Or metallic oxides, such as copper oxide, lead oxide, bismuth oxide, manganese oxide, cobalt oxide, magnesium oxide, tantalum oxide, niobium oxide, and tungstic oxide, are mentioned, among these especially alumina is preferred. The adhesive strength of a conductor film and a substrate can be raised by use of such a non-glassiness inorganic additive. When calcinating the conductor film which is not calcinated [which was formed from the conductive paste of this invention], excessive firing shrinkage is prevented from arising. Therefore, when forming the conductor film of a detailed pattern, it can be considered as the conductor film excellent in the characteristics, such as accuracy of form, accuracy of position, a mechanical property, and an electrical property.

[0018]As shape of this non-glassiness inorganic additive, powder of 5 micrometers or less (preferably 2 micrometers or less, still more preferably 1 micrometer or less) has the viewpoint

of making suitable the filling factor of the viscosity of a paste, a photoresist, dispersibility, and a conductor film, etc. to preferred mean particle diameter. As for the specific surface area of this powder, it is preferred that it is $0.5\text{m}^2/\text{g}$ at least, and its powder which is more than $1.0\text{-m}^2/\text{g}$ (typically $1.0\text{-}100\text{m}^2/\text{g}$, especially preferably $1.0\text{-}10\text{m}^2/\text{g}$) is more preferred. It is more preferred than the mean particle diameter of said conductive metal powder that the mean particle diameter of this non-glassiness inorganic additive is small. As for the above-mentioned non-glassiness inorganic additive, it is preferred to use it with the loadings equivalent to 0.1 - 2.0wt% of the above-mentioned conductive powder (preferably 0.5 - 1.5wt%). If there is too less amount of the non-glassiness inorganic additive used than 0.1wt%, sufficient addition effect may not be acquired. On the other hand, when there is too more amount of the non-glassiness inorganic additive used than 2.0wt%, there is a possibility that the effect of raising the electrical property etc. of the conductor film formed after calcination may become low. Although the paste of this invention may contain a glassiness inorganic additive (what is called glass frit), it can also be considered as the presentation which does not contain this. It is preferred to consider it as the presentation which does not contain a glassiness inorganic additive from points, such as the electrical property etc. of the conductor film obtained after calcination.

[0019]Next, the "organic vehicle" which is an organic component in the paste of this invention is explained. The "photopolymerization nature compound" and the "photopolymerization initiator" which are contained in this organic vehicle are an ingredient for giving a photoresist to the paste of this invention. As an example of a desirable photopolymerization nature compound, the following are mentioned to this use.

[0020](1) Monofunctional monomer acrylic acid, methacrylic acid, itaconic acid, crotonic acid, Fumaric acid, maleic acid, methyl acrylate, methyl methacrylate, Ethyl acrylate, ethyl methacrylate, isobutyl acrylate, Isobutyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-laurylacrylate, n-lauryl methacrylate, n-laurylacrylate, n-stearyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, Fumaric acid monomethyl, fumaric acid monoethyl, benzyl acrylate, Benzyl methacrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, Acrylic acid amide, an methacrylic acid amide, acrylonitrile, a methacrylonitrile, Ethylene glycol mono- methacrylate, propylene glycol monoacrylate, Butylene-glycol mono-methacrylate, triethylene glycol monoacrylate, tetraethylene glycol monoacrylate, nonaethylene glycol mono- methacrylate, dipropylene glycol monoacrylate, Tripropylene glycol monoacrylate, tetrapropylene glycol monoacrylate, Dipropylene glycol mono- methacrylate, tripropylene glycol monomethacrylate, Methoxy diethylene-glycol methacrylate, methoxy polyethylene-glycol methacrylate, Ethylene-glycol-monomethyl-ether acrylate, ethylene-glycol-monomethyl-ether methacrylate, Ethylene-glycol-monoethyl-ether acrylate, ethylene-glycol-monoethyl-ether methacrylate, glycerol acrylate, glycerol methacrylate, etc.

[0021](2) Polyfunctional monomer ethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Triethylene glycol diacrylate, triethylene glycol dimethacrylate, Tetraethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol dimethacrylate, Nona ethylene glycol diacrylate, nonaethylene glycol dimethacrylate, Dipropylene glycol diacrylate, dipropylene glycol dimethacrylate, Tripropylene glycol diacrylate, tripropylene glycol dimethacrylate, Tetrapropylene glycol diacrylate, propylene glycol diacrylate, Butylene-glycol dimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate, Trimethylolpropanetrimethacrylate, tetramethylolpropanetetraacrylate, tetramethylolpropane tetra methacrylate -- and, [pentaerythritol doria] Pentaerythritol trimethacrylate, pentaerythritol tetraacrylate, pentaerythritol tetra methacrylate, dipentaerythritol pentaacrylate, Dipentaerythritol pentamethacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, Dipentaerythritol hexamethacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1,6-hexanedioldimethacrylate, carboepoxy diacrylate, Ethyleneoxide (EO) addition diacrylate of bisphenol A, EO adduct dimethacrylate of bisphenol A, propylene oxide (PO) addition diacrylate of bisphenol A, propylene oxide (PO) addition dimethacrylate of bisphenol A, etc.

[0022](3) the side chain or molecular terminal without the oligomer; photopolymerization nature functional group of the compound mentioned to the photo-setting resin above (1) or (2) which makes a kind come to polymerize at least and has a photoresist functional group of oligomer or polymer -- a photopolymerization nature functional group (an acryl group and a methacryloyl group.) What introduced a vinyl group, an allyl group, etc. (for example, polyester-acrylates oligomer, polyether acrylate oligomer, urethane acrylate oligomer, epoxidized-soybean-oil acrylate oligomer).

[0023]The organic vehicle in this invention may contain only a kind among such photopolymerization nature compounds, and may contain two or more sorts. When the main ingredients of the photopolymerization nature compound contained in an organic vehicle are a compound which has two or more (3 or more [Preferably]) photoresist functional groups in a monad, since a photoresist becomes what forms the hardening layer whose crosslinking density it is high and is high (hard) easily, the paste of this invention is preferred. Preferably especially the photopolymerization nature compound used Dipentaerythritol pentaacrylate, Let a kind chosen from the group which consists of dipentaerythritol pentamethacrylate, dipentaerythritol hexaacrylate, and dipentaerythritol hexamethacrylate, or two sorts or more be the main ingredients.

[0024]Especially the "photopolymerization initiators" contained in the above-mentioned organic vehicle is 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone, 2,2-dimethoxy- 1,2-diphenylethan 1-one, and the 2-methyl- 1 as the desirable example, although not limited. - [4-(methylthio) phenyl] -2-morpholinopropane 1-one, 2-benzyl-2-dimethylamino 1 -(4-morpholinophenyl)- Butan-1-one, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-phenyl phosphine oxide, 1 - [4-(2-hydroxyethoxy) phenyl] -2-hydroxy-2-methyl-1-propan-1-one, 2, 4-diethylthio

xanthone, 2-chloro thioxan ton, a 2,4-dimethyl thioxan ton, 3,3-dimethyl- 4-methoxybenzophenone, Benzophenone, a 1-chloro-4-propoxy thioxan ton, 1-(4-isopropylphenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one, 1-(4-dodecylphenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one, A 4-benzoyl-4'-methyldimethylsulfide, 4-dimethylaminobenzoic acid, 4-dimethylamino methyl benzoate, 4-dimethylamino ethyl benzoate, 4-dimethylaminobenzoic acid butyl, 4-dimethylaminobenzoic acid-2-ethylhexyl, 4-dimethylaminobenzoic acid-2-isoamyl, a 2,2-diethoxyacetophenone, Benzyl dimethyl ketal, a benzyl-beta-methoxy ethyl acetal, 1-phenyl-1,2-propanedione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, methyl o-benzoylbenzoate, bis(4-dimethylaminophenyl)ketone, 4,4'-screw diethylamino benzophenone, 4,4'-dichlorobenzophenone, benzyl, benzoin, benzoin methyl ether, Benzoin ethyl ether, benzoin iso-propyl ether, benzoin n-butyl ether, Benzoin isobutyl ether, benzoisobutyl ether, p-dimethylamino acetophenone, A p-tert-butyltrichloroacetophenone, a p-tert-butyl dichloroacetophenone, A thioxan ton, 2-methylthio xanthone, 2-isopropyl thioxan ton, dibenzosulfone, alpha, and alpha-dichloro-4-phenoxyacetophenone, pentyl-4-dimethylamino benzoate, etc. can be mentioned.

[0025]As for such a photopolymerization initiator, in the paste of this invention, it is preferred to contain with the loadings equivalent to 0.1 - 30wt% of the above-mentioned photopolymerization nature compounds (preferably 0.5 - 20wt%, still more preferably 1 - 15wt%). The organic vehicle in the paste of this invention can contain polymer without a photoresist as an organic binder besides the above photopolymerization nature compounds and a photopolymerization initiator. As this organic binder, what uses an acrylic resin, an epoxy resin, phenol resin, alkyd resin, cellulose type polymers, polyvinyl alcohol, etc. as a base is mentioned. As for such an organic binder, it is preferred to be used in the range which does not reduce the photoresist of a paste superfluously and does not raise the viscosity of a paste superfluously, for example, it is preferred to consider it as the loadings not more than 10wt% (preferably 5wt% less than) of the above-mentioned photopolymerization nature compound.

[0026]When the viscosity of this organic vehicle is too low, there is a possibility that the dispersion stability of the powder material for conductor formation, etc. may serve as a fall tendency. On the other hand, when the viscosity of the organic vehicle was too high and it is considered as the comparatively high paste presentation of the content of conductive metal powder, spreading to the green sheet of this paste becomes difficult easily. For this reason, although it does not limit in particular, it is preferred to make viscosity in the ordinary temperature (25 **) as the whole organic vehicle into the range of 10 - 100,000 mPa·s in general, The more desirable range is 100 - 50,000 mPa·s, and the still more desirable range is 300 - 20,000 mPa·s.

[0027]Unless the characteristics, such as the original conductivity (rate of low resistance) of

this paste, compactness, and adhesive strength, are spoiled remarkably, various organic additives or inorganic additives can be included in the solventless type photoresist conductive paste of this invention as an accessory constituent. As an example of such organic additives, various coupling agents, such as a silicon system aiming at the improvement in adhesion with a ceramic base material, a titanate system, and an aluminum system, etc. are mentioned. In the solventless type photoresist conductive paste of this invention, a sensitizer, a surface-active agent, polymerization inhibitor, a defoaming agent, a plasticizer, a thickener, an antioxidant, a dispersing agent, etc. other than the above can be added suitably if needed. As these additive agents, what is used for preparation of conventional photoresist conductive paste etc. can be used, and detailed explanation is omitted.

[0028]Next, the operation at the time of preparing the paste of this invention is explained. The solventless type photoresist conductive paste of this invention can be easily prepared like conventional conductive paste by mixing an organic vehicle with the powder material for conductor formation typically. At this time, it is good to add and mix an additive agent which was mentioned above if needed. For example, the paste of this invention may be prepared by mixing the above-mentioned powder material and various additive agents directly with a predetermined compounding ratio with an organic vehicle, and kneading together mutually using 3 roll mills and other kneading machines.

[0029]Although it does not limit in particular, it is 75 - 90wt% which kneads each material preferably so that the content of the powder material for conductor formation may become 60 - 95wt% of the whole paste preferably [it is good and more desirable and] to 70 - 90wt% and a pan. The quantity which becomes about five to 40 wt% of the whole paste is suitable for the addition of the organic vehicle used for paste preparation, its quantity used as 10 - 30wt% is more preferred, and its quantity used as 10 - 25wt% is still more preferred. The above-mentioned numerical value range concerning the content, the compounding ratio, etc. of each ingredient should not be interpreted strictly, and as long as the purpose of this invention can be attained, deviation of some from this range is permitted. Thus, as for the prepared solventless type photoresist conductive paste of this invention, it is preferred that the viscosity in the ordinary temperature (25 **) is in the range of 2 - 1000 Pa·s in general, the more desirable range is 5 - 600 Pa·s, and the still more desirable range is 10-400 Pa.

[0030]Although the classic example of the uncalcinated ceramic base material with which the solventless type photoresist conductive paste of this invention is applied is a green sheet, it is not limited to this. The paste of this invention can be used for a ceramic base material, a glass base material, etc. which were calcinated. The above-mentioned green sheet in particular is not limited, but can use the common green sheet etc. which were fabricated using the ceramic powder end of glassiness or non-glassiness, and an organic binder. For example, when using this paste for manufacture of the internal electrode of MLCC, the green sheet etc. which use

the dielectric powder which uses barium titanate, strontium titanate, yttrium oxide, etc. as the main ingredients, and organic binders, such as a polyvinyl butyral, are used preferably. The green sheet etc. which use organic binders, such as the end of ceramic powder, such as alumina and zirconia, and acrylic, can be used as a candidate for spreading of the paste of this invention.

[0031]Next, the good example concerning the conductor film formation using the solventless type photoresist conductive paste of this invention is explained. Except for the point to which photo-curing of the paste after the point of not requiring the solvent solvent wiping removal process accompanied by heating, and spreading is carried out, the paste of this invention. It can be dealt with like the conductive paste conventionally used for forming conductor films, such as an electrode and wiring, on the substrate made from ceramics (substrate), and a publicly known method can be conventionally adopted especially without restriction. Typically, by screen printing, a calendar coating method, the dispenser applying method, etc., as it becomes the shape and thickness for which it asks, solventless type photoresist conductive paste is applied to ceramic base materials, such as a ceramic green sheet. Then, without performing a solvent solvent wiping removal, the paste (coat) applied to the green sheet etc. is irradiated from a predetermined light source (ultraviolet rays, an electron beam, X-rays, etc. can be used, among these especially ultraviolet rays are preferred), and photo-curing of this coat is carried out. As the above-mentioned predetermined light source, a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, a halogen lamp, germicidal lamp glass, etc. can be used, among these an ultrahigh pressure mercury lamp is used preferably. Then, after performing debinding processing (it is 350-500 ** heat-treatment in an oxidizing atmosphere typically) to the hardening layer (uncalcinated conductor film) and substrate which were obtained, Predetermined time heating of this hardening layer and substrate is carried out in a warmer on suitable heating conditions (typically, the highest calcination temperature is 800-1000 ** preferably 700-1100 ** with Ag paste 600-1300 ** in general). By performing this processing of a series of, the ceramic electronic component (for example, used for MLCC, O₂ sensor, LTCC, a piezoelectric element, a dielectric filter, an inductor, etc.) in which the conductor films (an electrode, wiring, etc.) which calcinate the paste of this invention were formed is obtained.

[0032]In using the paste of this invention for manufacture of the internal electrode of MLCC, after usually carrying out photo-curing of the coat, specified number lamination of the green sheet in which this hardening layer was formed is carried out, and it bonds mutually by thermo-compression. And baking treatment is performed after cutting this layered product in the target size. Although the suitable optical exposure conditions at the time of stiffening a coat change with thickness of this coat, etc., it is preferred to perform the optical exposure for [1 minute -] 30 minutes, for example using the ultrahigh pressure mercury lamp of the output of 5 - 100

mW/cm².

[0033]

[Example]It is not what meant hereafter limiting this invention to what is shown in this example although some examples about this invention are described.

[0034]< example 1 : in preparation (1) > this example of the paste containing alumina. The end of silver dust almost spherical as the above-mentioned conductive powder (mean-particle-diameter [of 2.0 micrometers], and specific surface area 1-2m²/g), While using alumina (mean-particle-diameter [of 2.0-4.0 micrometers], and specific surface area 0.2-1m²/g) as the above-mentioned non-glassiness inorganic additive, It is the 2-methyl- 1 as the above-mentioned photopolymerization nature compound as dipentaerythritol pentaacrylate (the Sanyo Chemical Industries, Ltd. make, trade name "NEOMA DA-600") and the above-mentioned photopolymerization initiator. - [4-(methylthio) phenyl] Solventless type photoresist conductive paste was prepared using-2-morpholinopropane 1-one (made in Tiba Speciality Chemicals, Inc., trade name "IRGACURE (registered trademark) 907"). The content ratio in a final paste Namely, conductive powder 88wt%, Weighing of each above-mentioned raw material was carried out, and it kneaded using 3 roll mills so that it might become photopolymerization initiator 1.2wt% (photopolymerization nature compound: photopolymerization initiator =9:1 (weight ratio) photopolymerization nature compound 9.8wt% non-glassiness inorganic additive 0.4wt% (it is 0.5wt% to conductive powder). This paste contains powder material 88.4wt% for conductor formation, and organic vehicle 11.6wt%.

[0035]< example 2: Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 1 except the point of having changed the amount of the preparation (2) > non-glassiness inorganic additive used of the paste containing alumina. That is, the content ratio of the non-glassiness inorganic additive to conductive powder was changed to 1.0wt% from 0.5wt%. The content ratio in a final paste is non-glassiness inorganic additive 0.9wt% conductive powder 88wt%. This paste contains powder material 88.9wt% for conductor formation, and organic vehicle 11.1wt%. The weight ratio of the photopolymerization nature compound and photopolymerization initiator which are contained in an organic vehicle is 9:1.

[0036]< example 3: Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 1 except the point which does not use alumina as a preparation > non-glassiness inorganic additive of the paste which does not contain alumina. This paste contains powder material (it consists only of conductive powder) 88wt% for conductor formation, and organic vehicle 12wt%. The weight ratio of the photopolymerization nature compound and photopolymerization initiator which are contained in an organic vehicle is 9:1.

[0037]<preparation (1) of the paste in which example 4:Ag particle diameter differs from content> -- solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 3 except

the point which made the content ratio in a final paste organic vehicle 15wt% powder material 85wt% for conductor formation. At this time, the weight ratio of the photopolymerization nature compound and photopolymerization initiator which are contained in an organic vehicle is 9:1.

[0038]<preparation (2) of the paste in which example 5:Ag particle diameter differs from content> -- solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 3 except the point which made the content ratio in a final paste organic vehicle 10wt% powder material 90wt% for conductor formation. At this time, the weight ratio of the photopolymerization nature compound and photopolymerization initiator which are contained in an organic vehicle is 9:1.
[0039]Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 4 except the point of having changed the particle diameter of the <preparation [of the paste in which example 6:Ag particle diameter differs from content] (3)> above-mentioned conductive powder. That is, the almost spherical silver dust end of the mean particle diameter of 1.0 micrometer and specific surface area ²[of 0.5-1.5 m]/g was used as conductive powder. This paste contains powder material 85wt% for conductor formation, and organic vehicle 15wt%.

[0040]<preparation (4) of the paste in which example 7:Ag particle diameter differs from content> -- solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 6 except the point which made the content ratio in a final paste organic vehicle 12wt% powder material 88wt% for conductor formation. At this time, the weight ratio of the photopolymerization nature compound and photopolymerization initiator which are contained in an organic vehicle is 9:1.

[0041]Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 4 except the point of having changed the particle diameter of the <preparation [of the paste in which example 8:Ag particle diameter differs from content] (5)> above-mentioned conductive powder. That is, the almost spherical silver dust end of the mean particle diameter of 0.5 micrometer and specific surface area ²[of 2-4 m]/g was used as conductive powder. This paste contains powder material 85wt% for conductor formation, and organic vehicle 15wt%.

[0042]<preparation (6) of the paste in which example 9:Ag particle diameter differs from content> -- solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 8 except the point which made the content ratio in a final paste organic vehicle 13wt% powder material 87wt% for conductor formation. At this time, the weight ratio of the photopolymerization nature compound and photopolymerization initiator which are contained in an organic vehicle is 9:1.

[0043]< example 10: Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 3 except the point of having changed the kind of preparation (1) > photopolymerization initiator of the paste in which the kinds of photopolymerization initiator differ. That is, in this example, bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-phenyl phosphine oxide (made in Tiba Speciality Chemicals, Inc., trade name "IRGACURE (registered trademark) 819") was used as a photopolymerization initiator.

[0044]< example 11: Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example

3 except the point of having changed the kind of preparation (2) > photopolymerization initiator of the paste in which the kinds of photopolymerization initiator differ. That is, in this example, 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone (made in Tiba Speciality Chemicals, Inc., trade name "IRGACURE (registered trademark) 184") was used as a photopolymerization initiator.

[0045]< example 12: Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 3 except the point of having changed the kind of preparation (3) > photopolymerization initiator of the paste in which the kinds of photopolymerization initiator differ. That is, in this example, 2,2-dimethoxy- 1,2-diphenylethan 1-one (made in Tiba Speciality Chemicals, Inc., trade name "IRGACURE (registered trademark) 651") was used as a photopolymerization initiator.

[0046]< example 13: Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 3 except the point of having changed the kind as a preparation (4) > photopolymerization initiator of the paste in which the kinds of photopolymerization initiator differ. That is, at this example, it is the 2-benzyl-2-dimethylamino 1 as a photopolymerization initiator. -(4-morpholinophenyl)- Butan-1-one (made in Tiba Speciality Chemicals, Inc., trade name "IRGACURE (registered trademark) 369") was used.

[0047]Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 3 except the point of having changed the kind of <preparation [of the paste in which the kinds of example 14:photopolymerization nature compound differ] (1)> photopolymerization nature compound. That is, in this example, polyester-acrylates oligomer (the Sannopuko, Inc. make, trade name "RCC13-429") was used as a photopolymerization nature compound.

[0048]Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 3 except the point of having changed the kind of <preparation [of the paste in which the kinds of example 15:photopolymerization nature compound differ] (2)> photopolymerization nature compound. That is, in this example, dipentaerythritol pentaacrylate (the Sannopuko, Inc. make, trade name "NOPUKOMA 4510") was used as a photopolymerization nature compound.

[0049]Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 3 except the point of having changed the kind of <preparation [of the paste in which the kinds of example 16:photopolymerization nature compound differ] (3)> photopolymerization nature compound. That is, in this example, aliphatic series urethane acrylate oligomer (the Sannopuko, Inc. make, trade name "Photomer 6210") was used as a photopolymerization nature compound.

[0050]Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 3 except the point of having changed the kind of <preparation [of the paste in which the kinds of example 17:photopolymerization nature compound differ] (4)> photopolymerization nature compound. That is, in this example, epoxidized-soybean-oil acrylate oligomer (the Sannopuko, Inc. make, trade name "Photomer 3005") was used as a photopolymerization nature compound.

[0051]Solventless type photoresist conductive paste was prepared like Example 3 except the point of having changed the kind of <preparation [of the paste in which the kinds of example

18: photopolymerization nature compound differ] (5)> photopolymerization nature compound. That is, in this example, PO addition diacrylate (honorable company chemicals incorporated company make, trade names "light acrylate BP-4PA", the number of PO addition mols per monad: about 4 mol) of bisphenol A was used as a photopolymerization nature compound. [0052]As mentioned above, the presentation of the paste obtained in each example is shown in Table 1 and 2. The viscosity of these pastes has all in the range of 10 - 80 Pa·s in general, and was able to prepare the paste satisfactorily especially.

[0053]

[Table 1]

	Ag平均粒径 (μm)	導体形成用粉末材料(wt%)			有機ビヒクル			光硬化性
		Ag	アルミナ	合計	光重合性化合物	光重合開始剤	合計(wt%)	
実施例1	2.0	88	0.4	88.4	DA-600	イルガキュア907	11.6	◎
実施例2	2.0	88	0.9	88.9	DA-600	イルガキュア907	11.1	◎
実施例3	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア907	12	◎
実施例4	2.0	85	—	85	DA-600	イルガキュア907	15	◎
実施例5	2.0	90	—	90	DA-600	イルガキュア907	10	△
実施例6	1.0	85	—	85	DA-600	イルガキュア907	15	◎
実施例7	1.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア907	12	△
実施例8	0.5	85	—	85	DA-600	イルガキュア907	15	◎
実施例9	0.5	87	—	87	DA-600	イルガキュア907	13	△

[0054]

[Table 2]

	Ag平均粒径 (μm)	導体形成用粉末材料(wt%)			有機ビヒクル			光硬化性
		Ag	アルミナ	合計	光重合性化合物	光重合開始剤	合計(wt%)	
実施例10	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア819	12	◎
実施例11	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア184	12	△
実施例12	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア651	12	△
実施例13	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア369	12	△
実施例14	2.0	88	—	88	RCC13-429	イルガキュア907	12	○
実施例15	2.0	88	—	88	ノブコマ-4510	イルガキュア907	12	◎
実施例16	2.0	88	—	88	フォトマー-6210	イルガキュア907	12	○
実施例17	2.0	88	—	88	フォトマー-3005	イルガキュア907	12	△
実施例18	2.0	88	—	88	BP-4PA	イルガキュア907	12	○

[0055]< example 19: The dielectric green sheet which uses barium titanate as the photo-curing and its evaluation > dielectric powder of a paste, and uses a polyvinyl butyral as an organic binder was prepared. With general screen printing (SUS-200 mesh), the paste obtained in each example was applied to the rectangular form of 15 mm x 30 mm, and the coat about 35 micrometers thick was formed in the surface of this green sheet. Subsequently, these coats were irradiated with ultraviolet radiation (light source: an ultrahigh pressure mercury lamp, wavelength:350nm) with the output of 8 mW. Photo-curing of the coat which consists of a paste of each example by this exposing treatment was carried out. The tactile feeling estimated the state of the obtained hardening layer, and the result was combined with Table 1 and 2, and was shown. The valuation basis is as follows.

○ : the hardening layer with high hardness was formed by the exposure for 10 minutes.

O : the flexible hardening layer was formed by the exposure for 10 minutes.

**: The hardening layer was formed by 10 - the exposure for 30 minutes.

[0056]As shown in Table 1 and 2, each paste of Examples 1-18 showed practically sufficient photoresist. When the content ratio of the powder material for conductor formation was comparable, in the range whose mean particle diameter of conductive powder is 0.5-2.0 micrometers, the tendency for a photoresist to improve was seen as the mean particle diameter of conductive powder became large. All were able to prepare good pastes, such as a photoresist, as being based on the photopolymerization nature compound and photopolymerization initiator which were used in the above-mentioned example. Among these, when IRGACURE (registered trademark) 907 or IRGACURE (registered trademark) 819 was used as DA-600 or NOPUKOMA 6210, and a photopolymerization initiator as a photopolymerization nature compound, the good result was especially obtained from a point of the hardness of a photoresist and a hardening layer.

[0057]< example 20: Manufacture and its evaluation of the conductor film were performed using the paste prepared in manufacture of a conductor film, and evaluation > examples 1-3. That is, each paste was applied to the line (0.5 mm x 200 mm) (about 35 micrometers in thickness) with screen printing (SUS-200 mesh) general in the surface of the dielectric green sheet used in Example 19. Subsequently, photo-curing of the coat which irradiates with ultraviolet radiation (light source: an ultrahigh pressure mercury lamp, wavelength:350nm) on condition of for [8 mWx] 10 minutes, and consists of each paste on the same conditions as Example 19 was carried out. Next, this hardening layer was calcinated the whole green sheet. That is, in the electric furnace, the green sheet in which the hardening layer was formed was heated to 900 ** with 5 ** the heating rate for /, and it maintained for 10 minutes at the temperature. By this baking treatment, the ceramic substrate on which the conductor film was printed was obtained.

[0058]Next, characterization of each obtained conductor film was performed. That is, based on general 2 terminal method, the resistance (Ω) of the conductor film was measured using the multimeter. The result is shown in Table 3 with the presentation of the used paste. Each obtained conductor film has the appearance in which all do not have a problem practically, although some curl was looked at by the conductor film obtained from the paste of Example 3. In the "curl" column in Table 2, ** shows that some curl (grade which is satisfactory practically) is seen to a conductor film, and O shows that a curl is not seen.

[0059]

[Table 3]

	Ag平均粒径 (μm)	導体形成用粉末材料(wt%)			有機ビニル			導体膜評価	
		Ag	アルミナ	合計	光重合性化合物	光重合開始剤	合計(wt%)	縮れ	抵抗値(Ω)
実施例1	2.0	88	0.4	88.4	DA-600	イルガキュア907	11.6	O	0.59
実施例2	2.0	88	0.9	88.9	DA-600	イルガキュア907	11.1	O	0.61
実施例3	2.0	88	—	88	DA-600	イルガキュア907	12	△	0.62

[0060]By considering it as the paste presentation which blended 0.5wt% (example 1) or 1.0wt% (example 2) of the non-glassiness inorganic additive to conductive powder, as shown in Table 3, As compared with Example 3, the curl of a conductor film was able to be controlled further, without reducing electrical properties, such as resistance, greatly.

[0061]

[Effect of the Invention]According to the solventless type photoresist conductive paste of this invention, since this paste does not contain an organic solvent, modification of the green sheet resulting from the solvent solvent wiping removal of a paste and other ceramic base materials is prevented. It is possible to make the electrical property of the products (MLCC etc.) provided with the conductor film obtained from the paste of this invention by this, a mechanical property, etc. improve. Since photo-curing of the paste (coat) after spreading can be carried out, the handling nature of the green sheet in which the paste was applied at the time of manufacture of MLCC etc. is good. In what contains the non-glassiness inorganic additives (alumina etc.) of specified proportion among the pastes of this invention, the characteristics (the adhesive strength to a substrate, accuracy of form, accuracy of position, a mechanical property, an electrical property, etc.) of the conductor film formed from this paste can be improved further.

[0062]The ceramic electronic component manufacturing method of this invention makes unnecessary the solvent solvent wiping removal of the paste applied to uncalcinated ceramic base materials, such as a green sheet, using above-mentioned solventless type photoresist conductive paste. According to this manufacturing method, heat modification of a green sheet is prevented and the ceramic electronic component excellent in an electrical property, a mechanical property, etc. can be obtained. Since the occupation area of a light irradiation device is generally small compared with a solvent solvent wiping removal device, according to the manufacturing method of this invention, compared with the Prior art which performs a solvent solvent wiping removal after spreading of a paste, or performs photo-curing further after a solvent solvent wiping removal, it is possible to miniaturize a manufacturing facility.

[0063]The solventless type photoresist conductive paste which has the presentation of this invention can be used not only for spreading to uncalcinated ceramic base materials, such as a green sheet, but for the use which is applied to the ceramic substrate by which glassiness or non-glassiness was calcinated, and forms a conductor film. Also in this case, it is possible to acquire effects, such as improvement in the manufacturing efficiency by the ability to skip a drying process, reduction of an equipment surface product, and an improvement of the work environment by not using an organic solvent.

[Translation done.]